

PC\* 2022/ 2023

Bellevue

## DS de Chimie 3 - 30 Novembre 2022

■ Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Toute réponse doit être justifiée.

■ Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre. \*

■ L'utilisation de la calculatrice est autorisée.

**Le sujet comprend 4 parties totalement indépendantes.**

**Des données nécessaires à la résolution se trouvent en fin d'énoncé de chaque partie.**

**Première partie : Étude cinétique de la mutarotation du glucose, avec ou sans catalyse**

La forme ouverte du D-glucose est représentée figure 2. En réalité, le glucose existe très majoritairement sous forme hémiacétal cyclique, nommé D-glucopyranose, cet hétérocycle comportant six chaînons.

**Q1.** Représenter la structure plane de la forme cyclique du D-glucopyranose produit lors de cette hémiacétalisation

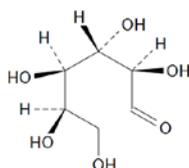


Figure 2 Forme ouverte du D-glucose

Ce D-glucopyranose existe sous forme de deux stéréoisomères de configuration : l' $\alpha$ -D-glucopyranose et le  $\beta$ -D-glucopyranose.

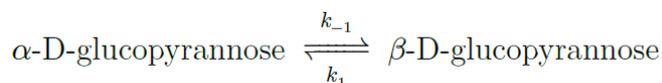
Les pouvoirs rotatoires spécifiques des deux stéréoisomères dans l'eau à 25 °C et à la longueur d'onde  $\lambda = 589$  nm sont respectivement  $[\alpha]_{\alpha} = 112^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$  pour le  $\alpha$ -D-glucopyranose et  $[\alpha]_{\beta} = 18,7^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$  pour le  $\beta$ -D-glucopyranose. Lorsqu'on introduit une solution aqueuse fraîchement préparée contenant du  $\alpha$ -D-glucopyranose à la concentration de  $0,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  à 25 °C dans la cuve de largeur 2 dm d'un polarimètre, on constate que le pouvoir rotatoire de la solution diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur constante de  $10,5^{\circ}$ . Inversement, si on réitère la même expérience dans les mêmes conditions en remplaçant au départ l' $\alpha$ -D-glucopyranose par le  $\beta$ -D-glucopyranose, on constate que le pouvoir rotatoire de la solution augmente jusqu'à atteindre  $10,5^{\circ}$ .

**Q 2.** Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre associée à la réaction d'équation  $\alpha$ -D-glucopyranose =  $\beta$ -D-glucopyranose.

On pourra négliger la quantité de D-glucose présente sous forme ouverte.

**Étude cinétique de la mutarotation du glucose**

Des mesures d'évolution temporelle du pouvoir rotatoire permettent l'étude cinétique de la réaction précédente qui peut être modélisée au niveau microscopique par deux actes élémentaires, l'un dans le sens direct de constante de vitesse  $k_1$  et l'autre dans le sens inverse de constante de vitesse  $k_{-1}$ .



On effectue des mesures, à différentes dates  $t$ , du pouvoir rotatoire  $\alpha$  d'une solution aqueuse comportant initialement de l' $\alpha$ -D-glucopyranose à la concentration de  $0,182 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , placée dans une cuve de largeur 2 dm, maintenue à la température de 25 °C. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

$t$ (s)	120	240	300	370	520	650	850	1020	3600
$\alpha$ (°)	34,5	30,6	28,9	27,4	24,6	23,3	21,4	20,5	19,0

**Tableau 1** Pouvoir rotatoire de la solution aqueuse comportant initialement de l' $\alpha$ -D-glucopyrannose à la concentration de  $0,182 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

**Q 3.** Déduire, de ces résultats expérimentaux, les valeurs des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$ . Ces valeurs sont-elles compatibles avec la valeur obtenue à la question 2 ?

### Catalyse acido-basique de la mutarotation du glucose

En solution aqueuse, la réaction est très sensible à l'action catalytique des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et hydroxyde  $\text{HO}^-$ . En partant du  $\alpha$ -D-glucopyrannose, l'état d'équilibre est atteint avec une loi de vitesse du premier ordre, la constante de vitesse  $k$  s'exprimant sous la forme

$$k = k_0 + k_h[\text{H}_3\text{O}^+] + k_w[\text{HO}^-]$$

où  $k_0$ ,  $k_h$  et  $k_w$  sont des constantes dépendant seulement de la température et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{HO}^-]$  représentent la concentration molaire des ions correspondants.

**Q 4.** Interpréter chacun des termes de l'expression de la constante de vitesse  $k$ .

**Q 5.** Montrer que la constante de vitesse  $k$  passe par une valeur minimale pour une certaine valeur du pH dont on donnera l'expression littérale et interpréter l'existence de ce minimum.

## Deuxième partie : structure du diborane $\text{B}_2\text{H}_6$

Le diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$  est un réactif qui trouve un grand nombre d'applications, en particulier afin d'apporter le bore, élément dopant du silicium, en électronique.

En synthèse organique, les réactions dans lesquelles il intervient font souvent intervenir des bases de Lewis pour donner de nouvelles molécules. Il réagit avec l'ammoniac pour former du borazane  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  ou de la borazine  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  selon les conditions opératoires.

Le but de cette partie est d'expliquer la stabilité de la géométrie en pont du diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$  (figure 2 ci-dessous) à l'aide d'une analyse d'orbitales moléculaires (OM). Pour cela, les OM de  $\text{B}_2\text{H}_4$  puis de  $\text{B}_2\text{H}_6$  seront construits par la méthode des orbitales de fragment.

### A. Fragment $\text{BH}_2$ coudé

Les OM de ce fragment déterminées par le logiciel ORBIMOL sont représentées dans le tableau ci contre, l'énergie associée à chacune des OM est également indiquée.

Le fragment  $\text{BH}_2$  est placé dans le plan  $xy$ .

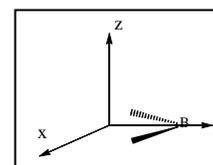
Ces OM peuvent être déterminées à partir de celles du fragment  $\text{H}_2$  et des orbitales atomiques de valence du bore Préciser les interactions à l'origine de ces OM.

**Q6.** Rappeler pour la molécule de dihydrogène, le diagramme d'interaction associé aux orbitales moléculaires de plus basse énergie ; donner leur représentation conventionnelle.

Indiquer comment évolue ce diagramme lorsqu'on passe de la molécule de dihydrogène au fragment  $\text{H}_2$  utilisé ici.

**Q7.** Préciser les interactions à l'origine des OM fournies pour le fragment  $\text{BH}_2$

5,6 eV	
4,6 eV	
1,5 eV	
-8,55 eV	
-12,2 eV	
-21,2 eV	



**Q8.** Donner la représentation conventionnelle des OM par schématisation graphique de la combinaison linéaire des orbitales atomiques.

Préciser leur caractère liant, anti-liant ou non liant.

**Q9.** Donner la configuration électronique fondamentale de BH<sub>2</sub> coudé.

*Dans tout ce qui suit, on ne considérera pas les orbitales de fragment BH<sub>2</sub> antiliantes car elles sont trop hautes en énergie.*

### B. Fragment B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

On considère l'espèce B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dans une géométrie plane (1), et l'on souhaite construire ses OM en combinant les orbitales de deux fragments BH<sub>2</sub> coudé.



**Q10.** Donner la symétrie des orbitales des fragments par rapport aux deux plans yz et xy (labels : SS, SA, AS ou AA).<sup>1</sup> Justifier brièvement que cette utilisation approchée de la symétrie suffit pour déterminer quels fragments vont pouvoir se combiner.

<sup>1</sup>La première lettre de chaque label précise si l'OM est symétrique ("S") ou antisymétrique ("A") par rapport au plan xz, et le second par rapport au plan yz.

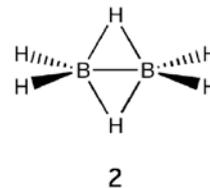
**Q11.** Quelles liaisons décrivent les deux orbitales les plus basses dans chaque fragment BH<sub>2</sub> ? On ne les considérera pas dans la suite.

**Q12.** En vous aidant de la symétrie construire les OM de B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en combinant les deux orbitales restantes pour chaque fragment BH<sub>2</sub>. Donner la forme des OM ainsi obtenues et leur occupation électronique fondamentale.

**Q13.** Quelles liaisons décrivent les OM liantes obtenues à la question précédente ? Combien y-a-t-il de liaisons B-B dans B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ?

### C. Diborane B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

La structure du diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) est caractérisée par la présence de deux atomes d'hydrogène en pont (2).



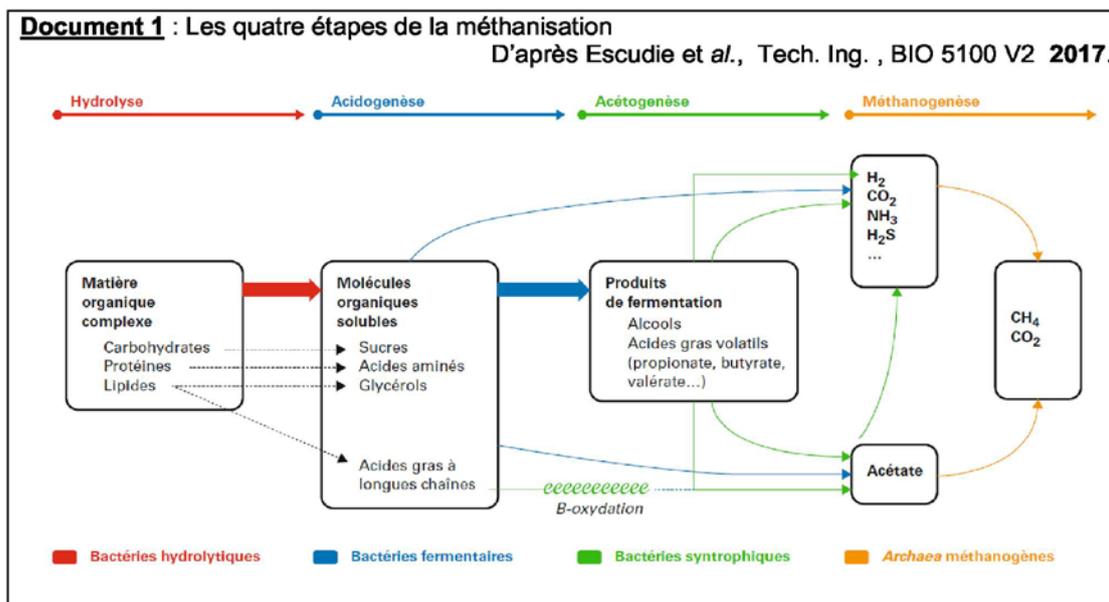
**Q14.** Choisir une fragmentation pour étudier la structure électronique de cette molécule, en justifiant brièvement ce choix.

**Q15.** Construire les OM de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (forme et énergie) décrivant les liaisons B-B et B-H pontées, en combinant les orbitales des deux fragments déterminés à la question précédente. On utilisera pour ce faire deux plans de symétrie bien choisis.

**Q16.** Placer les électrons dans les OM obtenues (configuration fondamentale). La structure de Lewis de la figure 2 est-elle satisfaisante ?

### Troisième partie : Étude de la méthanisation

On propose dans ce problème d'étudier le processus de méthanisation. Il s'agit de convertir de la biomasse, c'est-à-dire des déchets organiques, en composés valorisables tels que le méthane ou le dihydrogène. Les déchets organiques utilisés sont très divers : eaux usées, boues de station d'épuration, déjections animales. Cette transformation, réalisée dans un méthaniseur, nécessite le développement de bactéries afin de permettre aux différentes réactions chimiques de se dérouler. La méthanisation se déroule en quatre étapes principales : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétatogénèse et la méthanogénèse.



#### Partie 1 : Étude des réactions en solution aqueuse dans le méthaniseur

Les réactions ayant lieu dans le méthaniseur font intervenir de nombreuses espèces acido-basiques tels que l'acide éthanoïque ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), l'acide propanoïque ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ) ou encore l'acide butanoïque ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ). Ces acides sont nommés Acides Gras Volatils (AGV) et sont issus de l'étape d'acidogénèse. Il convient de pouvoir contrôler la concentration de ces AGV. En effet, un excès d'AGV entraînerait des baisses de pH ce qui pourrait conduire à inhiber l'action des bactéries. Afin d'éviter cela, on utilise une solution équimolaire en ions hydrogénocarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) et en dihydrogénocarbonate ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) comme solution tampon.

**Q17.** Dresser le diagramme de prédominance associé aux espèces  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Donner le qualificatif associé à l'espèce  $\text{HCO}_3^-$ .

**Q18.** Expliciter le rôle et les propriétés d'une solution tampon. Justifier que la solution dans le méthaniseur est une solution tampon.

**Q19.** Calculer le pH au sein du méthaniseur, puis déterminer sous quelle forme est l'acide butanoïque dans le méthaniseur.

La solubilité du butanoate de sodium ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa}$ ) dans l'eau pure est de  $22 \text{ gL}^{-1}$ . Dans le méthaniseur on observe que la concentration en ion sodium est d'environ  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  et que celle en forme majoritaire de l'acide butanoïque est d'environ  $0,01 \text{ molL}^{-1}$ .

**Q20.** Déterminer si le butanoate de sodium solide est présent dans le méthaniseur.

**Partie 2 : Étude thermodynamique de la méthanisation**

La production de méthane repose en particulier sur les réactions listées dans le tableau ci-dessous. Ces réactions sont assurées par des enzymes mais seuls les aspects thermodynamiques sont étudiés ici. L'utilisation d'enzymes impose de contrôler la température du méthaniseur : on la prend constante et égale à 313 K. Le dihydrogène joue un rôle particulier puisqu'il est produit par certaines réactions et consommé par d'autres. L'objectif de cette partie est de montrer qu'il n'est possible de produire du méthane que dans une certaine gamme de pression partielle en dihydrogène.

	Réaction	$\Delta_r G^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> ) à 313 K
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{liq}) = \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$	à déterminer
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{liq}) = \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	+71,67
3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^- (\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{liq}) = 2 \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+48,10
4	$4 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) = \text{CH}_4 (\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{liq})$	-135,6

**Q21.** Mettre en évidence l'effet catalytique des enzymes en représentant le profil réactionnel d'une réaction modèle se déroulant avec et sans enzyme. Préciser si les enzymes ont une influence sur les caractéristiques thermodynamiques de la réaction.

**Q22.** On étudie la réaction 1 qui produit des ions éthanoate à partir d'éthanol.

a) À partir des données, calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction associées à la réaction 1. Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.

b) En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction pour la réaction 1 se déroulant à 313 K.

**Q23.** On souhaite étudier uniquement l'influence de la pression partielle en dihydrogène  $P_{\text{H}_2}$  sur les équilibres précédents. On considère que les autres espèces chimiques ont une activité égale à 1. On utilise alors la représentation dans la figure ci-dessous.

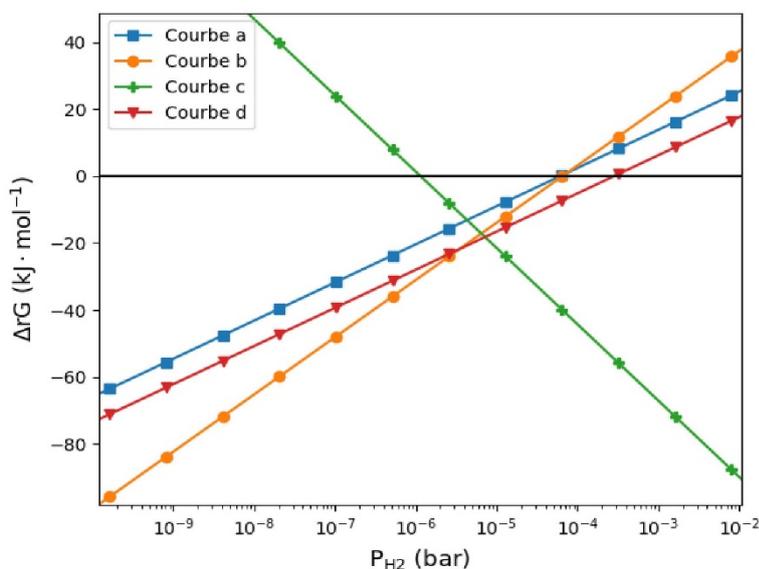


Figure 1 -- Évolution de l'enthalpie libre des réactions 1, 2, 3 et 4 en fonction de la pression partielle en dihydrogène, les activités des autres constituants étant fixées à 1.

a) Exprimer l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G_i$  pour les réactions 1 à 4 en fonction de  $P_{\text{H}_2}$ ,  $T$ ,  $R$ ,  $P^\circ$  et de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G_i^\circ$  de la réaction correspondante.

b) Attribuer les différentes droites obliques du diagramme donné en figure 1 aux équations précédentes.

c) Préciser l'utilité et la signification de la droite horizontale.

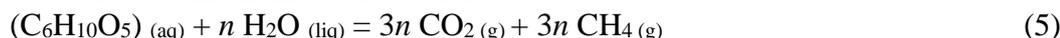
Pour que la méthanisation puisse avoir lieu et que le réacteur fonctionne en régime permanent, on considère qu'il faut imposer une pression partielle en dihydrogène telle que chacune des quatre réactions se produise dans le sens direct.

**Q24.** Préciser l'intervalle de pression partielle en dihydrogène pour que le méthaniseur fonctionne en régime permanent.

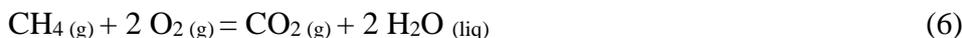
**Q25.** Discuter de l'impact environnemental que peut présenter un méthaniseur en termes de pollution et de risques.

### Partie 3 : Valorisation du méthane par combustion

On modélise la matière première injectée dans le méthaniseur par de l'amidon de formule brute ( $C_6H_{10}O_5$ ). La réaction globale associée à la méthanisation est alors :



On considère que l'eau est en excès. Le méthane produit peut être utilisé comme combustible. La réaction modélisant la combustion du méthane est la suivante :

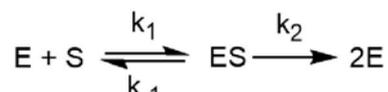


L'enthalpie standard de la réaction de combustion vaut :  $\Delta_r H^\circ = -890 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Q26.** Déterminer la masse d'amidon nécessaire pour produire la quantité de méthane permettant, par sa combustion, d'amener 250 mL d'eau initialement à 20°C à ébullition. *Préciser les approximations effectuées lors de ce calcul. Cette question demande une prise d'initiative dont il est tenu compte dans le barème.*

### Partie 4 : Étude de la cinétique bactérienne lors de la méthanisation

Dans cette partie, on s'intéresse à la cinétique associée au développement des bactéries et on se propose d'étudier le modèle de J. Monod. On notera par S le substrat disponible pour la croissance et par E la bactérie étudiée. On suppose alors que le mécanisme de croissance suit les étapes suivantes :



ES est un complexe entre la bactérie et son substrat. On peut comprendre ce mécanisme en le comparant au modèle de Mickaelis-Menten, à ceci près que le produit formé est la bactérie elle-même.

**Q27.** Exprimer la vitesse de disparition du substrat S en fonction des vitesses des étapes élémentaires.

**Q28.** En appliquant l'AEQS au complexe ES, montrer que la vitesse de disparition du substrat S est égale à la vitesse de l'étape 2.

On admettra que la conservation de la quantité totale de matière s'écrit à tout instant :

$$[E] + [S] + 2[ES] = [N]_0$$

avec  $[N]_0$  une constante que l'on considère comme un paramètre du problème.

**Q29.** Montrer que  $[ES] = \frac{[N]_0[S] - [S]^2}{2[S] + K_M}$  en précisant l'expression de  $K_M$  en fonction des constantes cinétiques des étapes du mécanisme proposé.

En déduire l'expression de la vitesse de disparition du substrat S en fonction de  $k_2$ ,  $[N]_0$ ,  $[S]$ , et  $K_M$ .

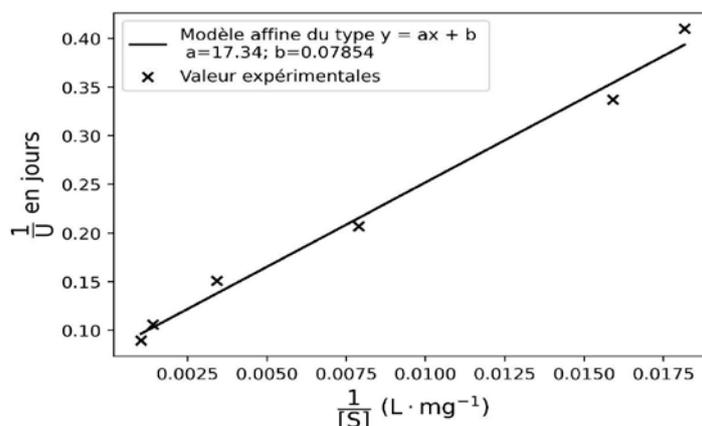
On définit [B] la totalité de la biomasse présente dans le milieu comme  $[B] = [E] + 2[ES]$ . Il est possible de suivre expérimentalement l'évolution temporelle de [B] dans le milieu réactionnel.

On introduit la grandeur  $U = \frac{1}{[B]} \frac{d[B]}{dt}$

Q30 . Etablir la relation :

$$\frac{1}{U} = \frac{2}{k_2} + \frac{K_M}{k_2} \frac{1}{[S]}$$

L'étude de bactéries décomposant l'acide acétique a été menée. La concentration initiale en acide acétique, qui est le substrat, est de  $1,568 \text{ gL}^{-1}$ . Le tracé de  $\frac{1}{U} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$  est donné ci-dessous. Les points expérimentaux ont été modélisés par une relation affine du type  $y = a x + b$  qui est tracé sur le même graphique.



La valeur de  $k_2$  peut être reliée, dans le cadre de ce modèle et en début de croissance uniquement, au temps de doublement des bactéries  $T_D$  grâce à la relation :  $T_D = \frac{\ln 2}{k_2}$

Cette relation nécessite l'approximation :  $K_M \ll 2[S]_0$

Q31. Estimer au bout de combien de temps on peut considérer que la quantité de bactérie utilisée a doublé.

Q32. Évaluer la validité de l'approximation réalisée (un argument numérique est attendu dans la réponse), puis critiquer le résultat obtenu à la question précédente.

### Données

Capacité thermique de l'eau :  $cp(\text{eau}) = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Densité de l'eau :  $d = 1,00$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Quelques masses molaires :

Entité	C	H	O	Na	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COONa
Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	12,0	1,0	16,0	23,0	110,0

pKa de quelques couples acide/base :

Acide	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Base	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
pKa	4,8	4,8	4,9	6,4	10,3

Données thermodynamiques à 298 K :

Espèce	H <sub>2</sub> O (liq)	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (aq)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (aq)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-285,6	0,0	-285,6	-486,0	-277,6
$S_m^\circ$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	70,0	130,7	70,0	86,6	160,7

### Quatrième partie : Hydrates de sel

L'équilibre entre la forme anhydre (S), une forme hydratée (S, nH<sub>2</sub>O) d'un sel solide et la vapeur d'eau s'écrit

$$S, nH_2O (s) = n H_2O (g) + S (s)$$

Soit  $\varepsilon$  la quantité moyenne d'eau fixée (exprimée en moles), à l'état solide, par mole de S (par exemple,  $\varepsilon = n$  pour l'hydrate [S, nH<sub>2</sub>O] pur).

Cette grandeur permet de caractériser globalement le système mais on rencontre, selon la nature du sel S, deux situations très différentes :

- certains sels forment des composés définis, de composition fixée [S, nH<sub>2</sub>O] : une valeur de  $\varepsilon$  strictement comprise entre 0 et n correspondra donc à un mélange des deux solides purs totalement non miscibles S et [S, nH<sub>2</sub>O]

- d'autres sels forment des solutions solides dont la composition varie continûment de S à S, nH<sub>2</sub>O. Dans ce cas, n'y a qu'un solide de composition, S,  $\varepsilon H_2O$ ,  $\varepsilon$  pouvant varier de 0 à n. Nous allons chercher à déterminer dans quelle catégorie se situe le sulfate de cadmium CdSO<sub>4</sub>.

#### Étude isotherme :

**Q33-** Proposer un dispositif expérimental permettant de mesurer  $\varepsilon$  en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, à l'équilibre et à température constante.

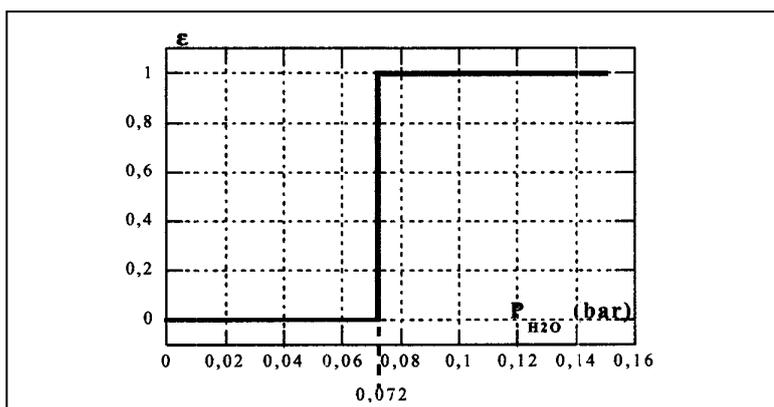
La courbe ainsi obtenue est traditionnellement appelée « isotherme d'équilibre ».

**Q34.** Définir la variance d'un système .

Calculer variance si l'on suppose que coexistent les deux phases solides S et S, nH<sub>2</sub>O à l'équilibre. Que peut-on alors conclure si la température est imposée ?

Répondre aux mêmes questions si l'on suppose qu'il n'existe qu'une seule phase solide S,  $\varepsilon H_2O$  .

La courbe expérimentale obtenue pour T = 165 °C est la suivante :



**Q35.** A partir de cette courbe, déterminer à quel type de système (deux composés définis ou une solution solide) appartient le sulfate de cadmium.

**Q36.** Indiquer quelles sont les phases solides en présence

- pour P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 0,072 bar,

pour P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0,072 bar,

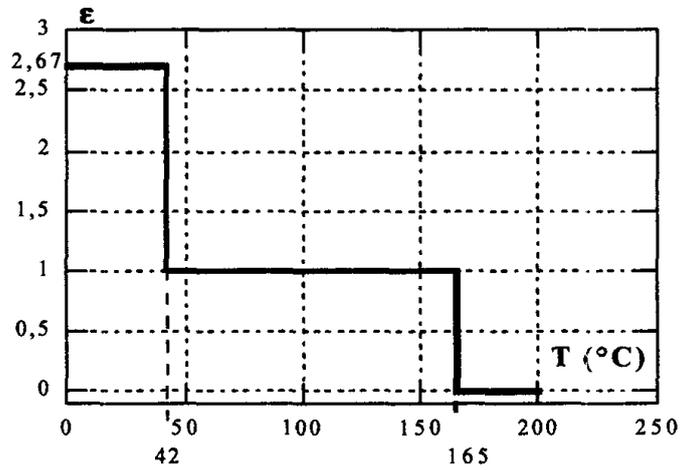
Pour P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> > 0,072 bar.

Justifier l'allure de la courbe décrivant l'évolution de  $\varepsilon$  avec P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>

**Étude isobare :**

On considère maintenant une expérience où l'on fait varier la température à pression de vapeur d'eau constante (égale à 0,072 bar). La température initiale est de 200 °C, et on la fait diminuer par paliers successifs jusqu'à 25 °C. Après chaque décrétement de température, on attend suffisamment longtemps pour que le système soit à l'équilibre. Le résultat expérimental obtenu est représenté sur la figure suivante

**Q37.**Déduire de ce résultat expérimental l'existence d'un troisième solide, dont on donnera la composition et le domaine d'existence à  $P_{H_2O} = 0,072$  bar.



.....**FIN**.....